



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09327624 A**(43) Date of publication of application: **22.12.97***P01NM-0730S*

(51) Int. Cl.

B01J 23/63
B01D 53/86
B01D 53/94

(21) Application number: **07341126**(22) Date of filing: **27.12.95**(71) Applicant: **ICT:KK INTERNATL CATALYST
TECHNOL INC**

(72) Inventor: **SHIRAISHI EIICHI**
TANIGUCHI SHIGEYOSHI
MATSUMOTO TAKESHI

(54) **CATALYST FOR PURIFYING INTERNAL
COMBUSTION ENGINE EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for purifying internal combustion engine exhaust gas which has especially quick response to NO_x purification by making the catalyst have a double layer structure comprising a catalyst layer containing rhodium, palladium, a cerium compound, and refractory inorganic oxides as catalytic components together with a cerium compound and a catalyst layer containing palladium.

SOLUTION: At least two layers comprising a catalyst layer containing rhodium, palladium, a cerium compound,

and refractory inorganic oxides as catalytic components and containing the cerium compound on the three dimensional refractory structure body and a catalyst layer containing palladium are formed to give this double-layered catalyst. As the cerium compound, oxides are preferable and the content of the compound is 1-100g, preferably 1-80g, per 1l of the catalyst. The content of palladium is 0.1-20g, preferably 0.1-15g, per 1l of the catalyst. Moreover, it is preferably that rhodium be contained in the catalyst layer containing the cerium compound and that rhodium be not practically contained in the catalyst layer containing rhodium.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-327624

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63			B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94				1 0 2 B
				1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-341126	(71) 出願人	593024380 株式会社アイシーティー 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月27日	(71) 出願人	395016659 インターナショナル キャタリスト テク ノロジー インコーポレイテッド INTERNATIONAL CATAL YST TECHNOLOGY, INC. アメリカ合衆国 07660 ニュージャージ ー州 リッジフィールドパーク、チャレン ジャー ロード 65
		(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 内燃機関排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 自動車等の内燃機関において、アイドリング、加速、定速、減速等のエンジンの運転状況の変化に応じて大きく変動する排ガス雰囲気に対して、浄化即応性に優れた内燃機関排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 触媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、セリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層からなることを特徴とする内燃機関排ガス浄化用触媒である。

2

【請求項 1】 触媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、セリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層からなることを特徴とする内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記パラジウムを含む触媒層にロジウムを実質的に含まないことを特徴とする請求項1または2記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まないことを特徴とする請求項1～3記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まないことを特徴とする請求項1～4記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 セリウム化合物とパラジウムをを実質的に同一触媒層に含まないことを特徴とする請求項1～5記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 前記セリウム化合物を含む触媒層を外層に、前記パラジウムを含む触媒層を内層に積層してなる請求項1～6記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素を含む請求項1～7記載の内燃機関排ガス浄化用触媒。

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関排ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、および窒素酸化物（NO_x）を同時に除去する内燃機関排ガス浄化用触媒に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】自動車等の内燃機関からの排ガス中に含まれる有害成分であるCO、HCおよびNO_xを同時に除去する内燃機関排ガス浄化用触媒においては、一般的に白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム等の白金族元素が活性成分として使用されており、白金/ロジウム、白金/パラジウム/ロジウム、パラジウム/ロジウムおよびパラジウム単独より構成される触媒系が現在広く普及している。また、これらの貴金属を用いた内燃機関排ガス浄化用触媒の耐熱性の改善等の改良発明も数多く提案されている（特開平4-21940号、特開平4-284847号、特開平7-171392号各公報等）。

【0003】一方、自動車等の内燃機関の運転中においては、アイドリングから加速、加速から定速、定速から減速または定速から加速等エンジンの運転状態は頻繁に変化し、これに伴い、内燃機関から排出される排ガス

の雰囲気も大きく変動する。このような変動的な反応場における触媒の浄化能を詳細に調べると、前記従来の内燃機関排ガス浄化用触媒では未だ十分な浄化能を示しているとはいえず、とくに NO_x 浄化能に関しては、十分な応答性を有するとはいえない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自動車等の内燃機関において、アイドリング、加速、定速、減速等のエンジンの運転状況の変化に応じて大きく変動する排ガス雰囲気に対して、浄化即応性に優れた内燃機関排ガス浄化用触媒、特に NO_x 浄化即応性に優れた内燃機関排ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは内燃機関排ガス浄化用触媒について鋭意研究を重ねた結果、白金族元素、セリウム化合物および耐火性無機酸化物の特定の組合せからなる複数の触媒層を有する内燃機関排ガス浄化用触媒が、排ガス雰囲気の変動に対する即応性に優れることを見出し本発明を完成した。

【０００６】すなわち、本発明は、触媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、セリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層からなることを特徴とする内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【０００７】本発明はまた、前記セリウム化合物を含む触媒層にロジウムを含むことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【０００８】本発明はさらに、前記パラジウムを含む触媒層にロジウムを実質的に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0009】本発明はさらにまた、前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0010】本発明はまた、前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0011】本発明はさらに、セリウム化合物とパラジウムを実質的に同一触媒層に含まないことを特徴とする前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0012】本発明はさらにまた、前記セリウム化合物を含む触媒層を外層に、前記パラジウムを含む触媒層を内層に積層してなる前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0013】本発明はまた、ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素を含む前記内燃機関排ガス浄化用触媒である。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0015】本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒は、触

3

媒成分としてロジウム、パラジウム、セリウム化合物および耐火性無機酸化物を含有し、耐火性三次元構造体上にセリウム化合物を含む触媒層とパラジウムを含む触媒層の少なくとも二層の触媒層が形成されてなるものである。

【0016】本発明で用いるセリウム化合物としては、酸化物、炭酸塩、硫酸化物等が挙げられるが、好ましくは酸化物がよい。セリウム酸化物としては、水不溶性塩または水溶性塩を焼成して得られるものであれば特に限定されない。該セリウム化合物の含有量としては、触媒1 l 当たり1~100 g、好ましくは1~80 gがよい。該セリウム化合物の含有量が1 g未満では触媒性能が低く、100 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0017】本発明におけるパラジウムの含有量としては、触媒1 l 当たり0.1~20 g、好ましくは0.1~15 gがよい。該パラジウムの含有量が0.1 g未満では触媒性能が低く、20 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0018】本発明においては、前記セリウム化合物を含む触媒層にロジウムを含むことが好ましい。本発明におけるロジウムの含有量としては、触媒1 リットル当たり0.01~2 g、好ましくは0.02~1 gがよい。該ロジウムの含有量が0.01 g未満では触媒性能が低く、2 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0019】本発明においては、前記パラジウムを含む触媒層にロジウムを実質的に含まないことが好ましい。ここで、ロジウムを実質的に含まないとは、ロジウムの含有量が該触媒層重量に対して0.05重量%以下であり、好ましくは0.025重量%以下であり、特に好ましくはロジウムを含まないことをいう。該ロジウムの含有量が0.05重量%を超えるとパラジウムと相互作用し、触媒性能が不良となるので好ましくない。

【0020】また、本発明においては、前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まないことが好ましい。ここで、パラジウムを実質的に含まないとは、パラジウムの含有量が該触媒層重量に対して0.1重量%以下であり、好ましくは0.05重量%以下であり、特に好ましくはパラジウムを含まないことをいう。該パラジウムの含有量が0.1重量%を超えるとロジウムと相互作用し、触媒性能が不良となるので好ましくない。

【0021】また、本発明においては、前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まないことが好ましい。ここで、セリウム化合物を実質的に含まないとは、セリウム化合物の含有量が該触媒層重量に対してCeO₂換算で5重量%以下であり、好ましくは3重量%以下であり、特に好ましくはセリウム化合物を含まないことをいう。該セリウム化合物の含有量が5重量%

4

を超えると前述のNO_x 浄化即応性が低下するので好ましくない。

【0022】さらに、本発明においては、前記セリウム化合物を含む触媒層にパラジウムを実質的に含まず、かつ前記パラジウムを含む触媒層にセリウム化合物を実質的に含まない、すなわち、セリウム化合物とパラジウムを実質的に同一触媒層に含まないことが特に好ましい。

【0023】また、本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒は、前記セリウム化合物を含む触媒層を外層に、前記パラジウムを含む触媒層を内層にして耐火性三次元構造体上に形成されることが好ましい。

【0024】本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒には、ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素を含有してもよい。該ロジウムおよびパラジウムを除く白金族元素としては、白金、イリジウム等が挙げられる。該白金族元素の使用量としては、触媒1 l 当たり0.01~5 g、好ましくは0.01~2 gがよい。該白金族元素の使用量が0.01 g未満では触媒性能が低く、5 gを超えると添加に見合う効果が得られず経済的に不利である。

【0025】本発明で用いる耐火性無機酸化物としては、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、 θ -アルミナ等の活性アルミナ、 α -アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアもしくはこれらの複合酸化物であるシリカーアルミナ、アルミナーチタニア、アルミナ-ジルコニア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、チタニア-ジルコニア等、またはこれらの混合物が挙げられる。これらの耐火性無機酸化物は通常粉末状であり、そのBrunauer-Emmett-Teller (以下、BETという) 表面積は10~400 m² / g、好ましくは20~300 m² / gがよい。該耐火性無機酸化物の使用量は、耐火性三次元構造体1 リットル当たり10~300 g、好ましくは50~250 gがよい。使用量が10 g / l 未満では十分な触媒性能が得られず、300 g / l を越えると背圧の上昇を招き好ましくない。

【0026】本発明で用いる耐火性三次元構造体としては、ペレット状、モノリス担体等が挙げられるが、好ましくは、モノリス担体がよい。モノリス担体としては、セラミックフォーム、オープンフロータイプのセラミックハニカム、ウォールフロータイプのハニカムモノリス、オープンフロータイプのメタルハニカム、金属発泡体、メタルメッシュ等が挙げられるが、そのなかではオープンフロータイプのセラミックハニカムまたはメタルハニカムが好適に使用される。セラミックハニカム担体としては、コーゼライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするものが好ましく、なかでもコーゼライト質のものが特に好まし

5

い。また、メタルハニカム担体としては、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等のごとき酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造体としたものが好適に使用される。

【0027】これらのモノリス担体は、押出成形法やシート状素子を巻き固める方法等で製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。

【0028】本発明の内燃機関排ガス浄化用触媒においては、耐火性無機酸化物の熱安定性を高めるため、アルカリ土類金属化合物、希土類金属酸化物を添加してもよい。また、酸素貯蔵能を示す鉄、コバルト、ニッケル等や、クロム、マンガン、ニオブ、タングステン、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、ビスマスまたはアルカリ金属化合物等を添加してもよい。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例にてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0030】【実施例1】活性アルミナ（ γ -Al₂O₃、BET表面積155m²/g、以下すべての実施例および比較例において同じ）1200gとパラジウム15gを含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。このスラリーに断面積1インチ平方当たり400個のセルを有するコーージェライト製モノリス担体1リットル（長径148mm、短径84mm、長さ96mm）を浸し、取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気にて吹き飛ばし、乾燥、焼成し、触媒層内層を調製した。

【0031】次に、活性アルミナ800gと市販の酸化セリウム（CeO₂、BET表面積149m²/g、以下すべての実施例および比較例において同じ）200gおよびロジウム3gを含む硝酸ロジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラ

6

リーを調製した。このスラリーに前記触媒層内層を塗布したコーージェライト製モノリス担体1リットルを浸し、取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気にて吹き飛ばし、乾燥、焼成して、触媒層外層とし、担体1リットルあたり、パラジウムが1.5g、ロジウムが0.3gを含有する完成触媒を得た。

【0032】【実施例2】活性アルミナ1140g、酸化セリウム60gおよびパラジウム15gを含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0033】【比較例1】活性アルミナ800g、酸化セリウム400gおよびパラジウム15gを含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0034】【比較例2】活性アルミナ1100g、酸化セリウム100gおよびパラジウム15gを含有する硝酸パラジウム水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0035】【比較例3】活性アルミナ800g、酸化セリウム400gおよび白金15gを含有するジニトロジアミノ白金水溶液に純水を加え、ボールミルにて湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下、実施例1と同様に触媒層内層および外層を調製して完成触媒を得た。

【0036】実施例、比較例に示した触媒の組成を表1にまとめた。

【0037】

【表1】

	触媒層内層の組成(g/l)			触媒層外層の組成(g/l)		
	貴金属	Al ₂ O ₃	CeO ₂	貴金属	Al ₂ O ₃	CeO ₂
実施例1	Pd = 1.5	120	0	Rh = 0.3	80	20
実施例2	Pd = 1.5	114	6	Rh = 0.3	80	20
比較例1	Pd = 1.5	80	40	Rh = 0.3	80	20
比較例2	Pd = 1.5	110	10	Rh = 0.3	80	20
比較例3	Pt = 1.5	80	40	Rh = 0.3	80	20

【0038】【触媒評価】実施例1および2、比較例1～3の触媒を用いエンジン耐久後の触媒性能を調べた。市販の電子制御方式のガソリンエンジン（8気筒、4400cc）を使用し、触媒をエンジンの排気系に装着して耐久テストを行った。エンジンは、定速運転60秒、減速6秒（減速時に燃料がカットされて、触媒は高温酸

化雰囲気での厳しい条件にさらされる。）というモード運転で運転し触媒入口ガス温度が定速運転時850℃となる条件で50時間触媒を耐久した。つぎに、市販の電子制御方式のガソリンエンジン（4気筒、2000cc）に触媒を装着し、加減速、定速およびアイドリングを繰り返す日本国内の基準モード走行である10.15モー

ドを行い触媒性能の比較を行った。性能結果を表2にまとめた。

【0039】

【表1】

	CO浄化率(%)	HC浄化率(%)	NO浄化率(%)
実施例1	84	83	82
実施例2	84	82	79
比較例1	80	78	71
比較例2	81	79	74
比較例3	80	75	75

【0040】表2に示されるように比較例に示す触媒では、加減速、定速を伴う実使用の走行でとくにNO_x 浄化能に問題を示すが、本実施例の触媒系においては、きわめて良好なNO_x 浄化能を示し、さらにCO、HC浄化能も改善されていることが示される。

【0041】

【発明の効果】本発明の触媒は、自動車等の内燃機関に用いた場合、アイドリング、加速、定速、減速等のエンジンの運転状況の変化に応じて大きく変動する排ガス雰囲気に対して優れた浄化即応性を示し、特にNO_x 浄化即応性に優れており、内燃機関排ガス浄化用触媒として極めて有用である。

フロントページの続き

(71)出願人 395016659
65 CHALLENGER ROAD R
IDGEFIELD PARK, NEW
JERSEY 07660 U. S. A.
(72)発明者 白石 英市
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 谷口 茂良
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(72)発明者 松元 武史
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内